


This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
-  BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-288314

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)12月18日
H 01 B 13/00 HCB 7037-5E
// H 01 B 5/14 B-7227-5E
H 01 L 31/02 6851-5F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 透光性導電酸化物層の加工方法

⑯ 特 願 昭60-131284

⑰ 出 願 昭60(1985)6月17日

⑱ 発 明 者 邑 田 健 治 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者 岸 靖 雄 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑳ 出 願 人 三洋電機株式会社 守口市京阪本通2丁目18番地
㉑ 代 理 人 弁理士 西野 卓嗣 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

透光性導電酸化物層の加工方法

2. 特許請求の範囲

(1) はほぼ平坦な表面に沿って透光性導電酸化物層が一様に形成された透光性支持基板を準備し、上記透光性導電酸化物層をその露出面方向からその途中までエッチング処理を施してこの透光性導電酸化物層の露出面に凹凸を付与したことを特徴とする透光性導電酸化物層の加工方法。

(2) 上記透光性導電酸化物層は酸化インジウムスズであることを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の透光性導電酸化物層の加工方法。

(3) 上記透光性導電酸化物層の凹凸は凸部と凹部との間の間隔が約2000~10000Å、凸部と凹部との高低差が約1000~5000Åであることを特徴とした特許請求の範囲第1項若しくは第2項記載の透光性導電酸化物層の加工方法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は酸化インジウムスズ(II₂O₃)、酸化スズ(SnO₂)等の透光性導電酸化物層の加工方法に関し、例えば光起電力装置や光導電装置等の光電変換デバイスやその他のオプティカルデバイスの受光面電極として利用される。

(ロ) 従来の技術

ITOやSnO₂に代表される透光性導電酸化物(以下IC₂Oと称す)層は上述の如く光起電力装置や光導電装置等のオプティカルデバイスに於ける受光面電極として利用されている。特に光起電力装置や光導電装置の如く半導体活性層の光変換作用を利用する光電変換デバイスにあっては斯る半導体活性層に入射する光を可及的に多くすることが肝要であり、そのために昭和60年春季応用物理学会予稿集第439頁29p-U-14に開示された如く受光面電極として用いられるIC₂O層もその表面がほぼ平坦なものから凹凸なものに移行しつつある。即ち、IC₂O層の表面に凹凸な粗面状を呈すると斯る凹凸表面上に形成される半導体活性層との接触界面も自ずと凹凸となり、この接触界面に於ける入射

光の反射量の減少が図れる結果、半導体活性層に入射する光量が増大する。

上記先行技術に開示されたIC0層の凹凸化は、ほぼ平坦な表面を持つ透光性支持基板を準備し、その表面に先ず半球状のSiO₂粒子を埋込み該基板表面に凹凸を付与した後、斯る凹凸基板表面にIC0層が被着されることにより実現される。

然し乍ら、斯る方法によればIC0層の成膜に先立って基板表面に凹凸を微細に加工することが非常に困難であり、特に光起電力装置や光導電装置等の光電変換作用を利用した光電変換デバイスの受光面電極として要求される適切な凹凸化は難しく、量産性の欠如は免れない。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

本発明は上述の如く特に光電変換デバイスの受光面電極として要求される適切な凹凸化が難しく、量産性の欠如を解決しようとするものである。

(ニ) 問題点を解決するための手段

本発明は上記問題点を解決するためにほぼ平坦

り得られた平均粒径約500～2000Å、膜厚約1500～7000Åの5%SnO_xをドーブしたITOからなるIC0層(1)を、ガラス製支持基板(2)に予め被着したものを準備する。

第2図の工程では上記支持基板(2)のほぼ平坦面に被着されていたIC0層(1)がその露出面から支持基板(2)に向かってエッチング処理が施される。使用されるエッチング液としては上記ITOのIC0層(1)に対してHCl:H₂O:FeCl₃=500cc:600cc:100gのものが好適であり、他に王水も利用可能である。斯るエッチング処理に於いて、IC0層(1)はその露出面から順次エッチング除去されるもののIC0層(1)のエッチングレートの異方性に起因して、先ず第2図に示す如くエッチングレートの高い部分からエッチングが始まるために、断面台形状となる。

第3図は第2図のエッチング処理が終了した状態を示している。即ち、斯るエッチング処理はIC0層(1)の厚み方向の途中までとし、その露出面が微細な凹凸を持つまで行ない、例えば高低差

な表面に沿ってIC0層が一様に形成された透光性支持基板を準備し、上記IC0層をその露出面方向からその途中までエッチング処理を施した構成にある。

(ホ) 作用

上述の如く透光性支持基板のほぼ平坦面に沿って形成されたIC0層をその露出面からその途中までエッチング処理を施すことによって、斯るエッチング処理は微細な反射量の少ない凹凸を形成する。

(ヘ) 実施例

第1図乃至第3図は本発明加工方法を模式的に表わしている。先ず第1図の工程では、絶縁性のほぼ平坦な表面に沿ってIC0層が一様に形成されたガラス等の透光性支持基板(2)が準備される。上記IC0層(1)は例えばITO、SnO_xからなり、周知の電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、スプレー法等により形成されている。より具体的には基板温度300℃、酸素分圧 4×10^{-4} Torrの形成条件に基づいて電子ビーム蒸着法によ

り得られる。約1000～5000Å、凸部と凸部の間隔約2000～10000Åのほぼ三角錐状の凹凸面(1tex)が形成される。例えば上記エッチング液、液温約25℃の条件に於いて20～40分程度で上記微細な(1tex)が得られる。

第4図及び第5図は本発明方法により凹凸化される前のIC0層(1)の粒子構造を示す走査顕微鏡写真であって、第4図の断面状態であり、第5図は露出面に対して傾斜角80度方向から臨んだ状態で、両者の倍率は等しくなく写真の下段に夫々のスケールが記してある。第6図及び第7図は上記第4図及び第5図に示されたIC0層(1)を本発明方法により凹凸化した後のIC0層(1)の粒子構造を示す走査顕微鏡写真であって、第6図は第4図と同倍率の断面状態であり、第7図は第5図と同倍率の露出面(凹凸面(1tex))に対して傾斜角80度方向から臨んだ状態である。

尚、参考までに第8図及び第9図に第2図に相当する凹凸加工の途中状態に於けるIC0層(1)の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度方向から臨

んだ状態の走査顕微鏡写真を示す。

この顕微鏡写真からIC0層(1)の異方性エッチングレートにより、その露出面から支持基板(2)方向に均一にエッチング除去されることなく凹凸面(1tex)が形成されていることは明らかである。

この様にして凹凸面(1tex)が付与されたIC0層(1)を評価するために、斯る凹凸面(1tex)に特公昭53-37718号公報に示されたpin接合を有するアモルファスシリコンの半導体光活性層とアルミニウム電極とを順次積層した光起電力装置を作製し、その反射率をほぼ可視光帯域に亘って測定したところ、第10図の反射特性を得た。一方、斯る本発明方法により凹凸加工されたIC0層(1)を受光面電極とした光起電力装置に代って、第1図及び第6図、第7図に示した凹凸加工する以前のIC0層(1)を受光面電極とした光起電力装置の反射特性を測定し、その結果が第11図に示してある。斯る第11図の反射特性を見ると、約450nm、約650nm以上の波長に対して断続的に20%以上の反射率を呈していたのに対し、本発明によるIC0層(1)

を用いた光起電力装置に於いては約400~800nmの可視光帯域に亘ってほぼ一定した10%以下の反射率を呈するに止まった。この反射率の低域は光電変換作用をなす半導体光活性層内に多くの光を入射せしめることを意味し、光起電力装置にあっては光電変換効率を上昇せしめることができる。

第12図は乃至第15図は本発明の比較例として従来の技術の項で述べた支持基板(2)に予め凹凸表面(2tex)を付与し、その凹凸表面(2tex)上にIC0層(1)を形成したものを示し、第12図は模式的断面図、第13図はそのIC0層(1)の粒子構造の断面状態を示す走査顕微鏡写真、第14図は同じく粒子構造を傾斜角80度の方向から臨んだ走査顕微鏡写真及び第15図は斯る粒子構造のIC0層(1)を光起電力装置の受光面電極としたときの反射特性図である。斯る走査顕微鏡写真の倍率は、第13図は第4図及び第6図と同じであり、第14図は第5図及び第7図と同一である。また反射特性を測定する光起電力装置の半導体活性層及びアルミニウム電極とともに第10図、第11図のものと同時に形

成されている。従って、この先行技術に開示されたIC0層(1)を光起電力装置の受光面電極として用いても本発明方法により凹凸加工された光起電力装置の反射特性に対して特に600nmの長波長帯域で劣っていることが明らかである。

(ト) 発明の効果

本発明方法は以上の説明から明らかな如く、透光性支持基板のほぼ平坦面に沿って形成されたIC0層をその露出面からその途中までエッチング処理を施すことによって、反射量の少ない微細な凹凸を形成することができ、しかも斯る凹凸形状もエッチング液組成、液温、エッチング時間を任意に選択することにより容易に制御することが可能であり、要求される適切な凹凸面を量産性良く得ることができる。

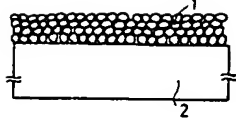
4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第3図は本発明加工方法を説明するための状態別模式的断面図、第4図及び第5図は凹凸化される前の透光性導電酸化物の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態を

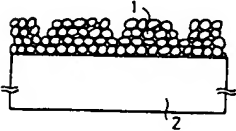
示す走査顕微鏡写真、第6図及び第7図は本発明加工方法により凹凸化された後の透光性導電酸化物の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態を示す走査顕微鏡写真、第8図及び第9図は第2図に相当する凹凸加工の途中状態に於ける透光性導電酸化物の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態の走査顕微鏡写真、第10図は本発明加工方法により加工された透光性導電酸化物を受光面電極として組込んだ光起電力装置の反射特性図、第11図は従来の透光性導電酸化物を受光面電極として光起電力装置の反射特性図、第12図は本発明加工方法の比較例の模式的断面図、第13図及び第14図は上記第12図に示した本発明比較例に於ける透光性導電酸化物の粒子構造の断面状態及び傾斜角80度の方向から臨んだ状態を示す走査顕微鏡写真、第15図は斯る比較例を受光面電極とした光起電力装置の反射特性図、を夫々示している。

(1)…透光性導電酸化物(IC0)層、(1tex)…凹凸面、(2)…透光性支持基板。

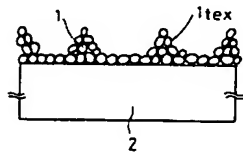
第1図



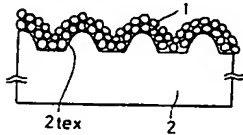
第2図



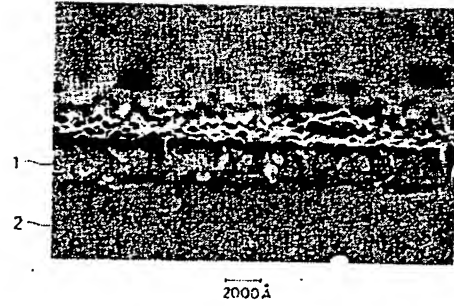
第3図



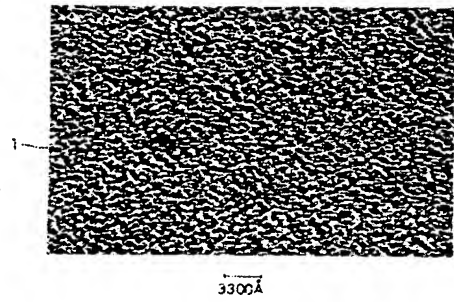
第12図



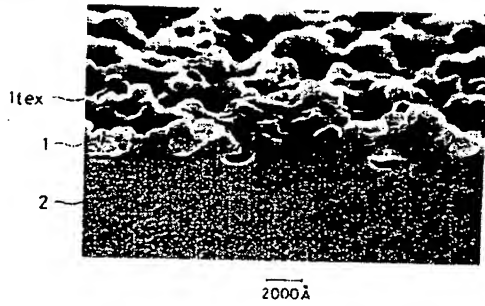
第4図



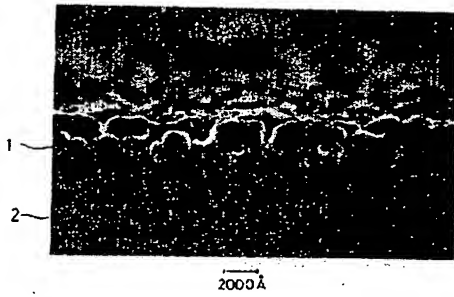
第5図



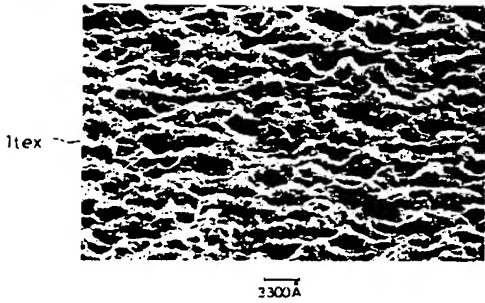
第6図



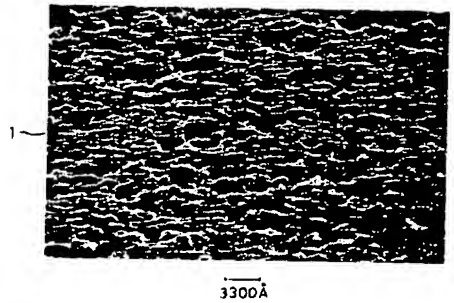
第8図



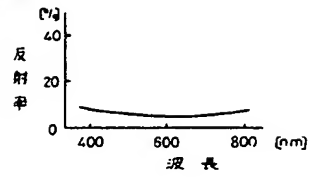
第7図



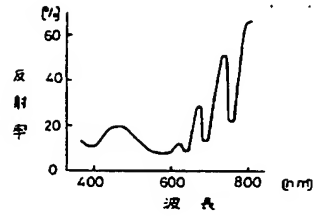
第9図



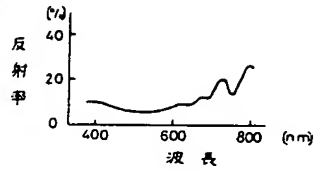
第10図



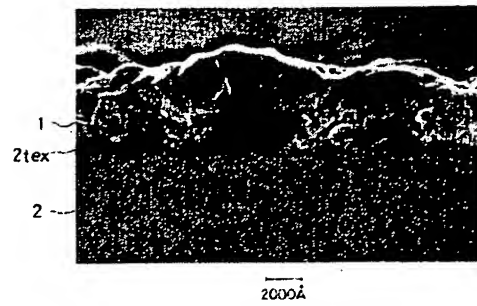
第11図



第15図



第13図



第14図

